

PC-8926
③
19

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-511827

(P2001-511827A)

(43) 公表日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 J 5/24

C F C

C 0 8 J 5/24

C F C

B 2 9 B 15/10

B 2 9 B 15/10

B 2 9 C 70/06

C 0 8 L 63:00

// C 0 8 L 63:00

B 2 9 C 67/14

L

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平10-534869
(86) (22) 出願日 平成10年2月6日 (1998.2.6)
(85) 翻訳文提出日 平成11年8月5日 (1999.8.5)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 0 2 1 5 8
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 3 4 9 7 9
(87) 国際公開日 平成10年8月13日 (1998.8.13)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 7 9 5 , 6 3 2
(32) 優先日 平成9年2月6日 (1997.2.6)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 サイテック・テクノロジー・コーポレイシ
ヨン
アメリカ合衆国、コネチカット・06904-
0060、スタンフォード、ビー・オー・ボツ
クス・60、ウエスト・メイン・ストリー
ト・1937
(72) 発明者 ハートネス、ジヨン・テイ
アメリカ合衆国、カリフォルニア・92886、
ヨーバ・リンダ、ランスウッド・プラザ・
19692
(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂を部分的に含浸させた繊維材料

(57) 【要約】

部分含浸プリフォームは、樹脂で部分的に含浸された繊維層を使用しており、繊維強化樹脂コンポジットを形成する。部分含浸プリフォームの繊維層は、複数の平行配向トウから形成され、各トウは、複数の一方向強化繊維から形成される。樹脂は、繊維層の片面又は両面上に部分的に含浸されている。プリフォームの繊維層を部分的に含浸させるための樹脂組成物も提供される。部分含浸プリフォームの堆積物は、複数の部分含浸プリフォームを使用する。部分含浸プリフォームの堆積物は、部分含浸プリフォームの堆積物を一緒にクロスプライ縫合し、その後、硬化させて、硬化の際に繊維強化樹脂コンポジットを形成することによってクロスプライ強化することができる。部分含浸プリフォームを、樹脂含有量制御エンベロープの中に封入する工程、樹脂含有量制御エンベロープを、真空エンベロープの中に封入する工程、該真空エンベロープ及び該樹脂含有量制御エンベロープを排気する工程並びに真空エンベロープ及び樹脂含有量制御エンベロープを同時に排気しながら加熱して、溶融させ、そして樹脂を該繊維層の中に十分に侵入させ、次い

でその中で硬化させる工程を含む、繊維強化樹脂コンポジットの形成方法。

【特許請求の範囲】

1. 複数の繊維層からなり、該複数の繊維層の片面が樹脂で部分的に含浸されている、部分含浸プリフォーム。
2. 各繊維層が、複数の平行配向されたトウから形成され、各トウが複数の一方向強化繊維から形成されている、請求項1記載の部分含浸プリフォーム。
3. 該複数の一方向強化繊維が、ガラス、石英、有機物、炭素及びグラファイトからなる群から選択される、請求項2記載の部分含浸プリフォーム。
4. 該樹脂が、該複数の該繊維層の両面上に部分的に含浸されている、請求項1記載の部分含浸プリフォーム。
5. 該樹脂が、フィルム、粉末又は液体である、請求項1記載の部分含浸プリフォーム。
6. 該樹脂が実質的に不粘着性である、請求項5記載の部分含浸プリフォーム。
7. 該樹脂が、約0.5ポアズから約100.0ポアズまでの最低粘度を有する、請求項6記載の部分含浸プリフォーム。
8. 該部分含浸プリフォームがクロスプライ強化されている、

請求項1記載の部分含浸プリフォーム。
9. 該クロスプライ強化がクロスプライ縫合である、請求項8記載の部分含浸プリフォーム。
10. 複数の部分含浸プリフォームからなり、各部分含浸プリフォームが、樹脂で部分的に含浸された繊維層からなる、部分含浸プリフォームの堆積物。

【発明の詳細な説明】

樹脂を部分的に含浸させた繊維材料

発明の背景

発明の分野

本発明は、繊維強化樹脂コンポジットに関する。特に、本発明は、硬化の際に一体式（モノリシック）コンポジットを形成する、繊維材料の片面又は両面上に部分的に含浸された樹脂を有する連続繊維材料の層からなる部分含浸プリフォーム（予備成形品）を使用することに関する。

関連する背景技術

近年、高強度対重量比繊維強化樹脂コンポジットの使用は、特に、航空機及び宇宙船のような重量感受性製品に於いて、連続的に拡大している。このような製品で使用される繊維強化樹脂コンポジットは、通常、レイアップ、例えば、層又はプライの堆積物（スタック）を形成することによって作られ、この層又はプライは、樹脂で完全に予備含浸されたガラス繊維又はグラファイト繊維から製造された、一方向又は多方向（例えば、織られた）布（ファブリック）から形成されている。このよう

な樹脂で予備含浸されたプライは、普通、「プリプレグ」プライ又は単に「プリプレグ」と呼ばれている。通常、層又はプライの堆積物からなるレイアップはその最も単純な形では平板からなっていてよい成形ツールの上に配置される。レイアップが製造された後、熱及び圧力がかけられる。この熱は樹脂を硬化させ、この圧力は、レイアップを圧縮して、樹脂が硬化するとき、空気及び揮発性気体を含む他の気体が、細孔（泡）を形成することを防止する。通常、必要な熱及び圧力を適用するために、オートクレーブが使用される。

上記の方式で加工した繊維強化樹脂コンポジットから形成された一体式構造物は、ある環境では満足できるが、これらはある種の欠点を有する。例えば、特に限定された入力損傷（input damage）後の、「平面内」圧縮荷重破損に対する抵抗性を増加させるために、クロスプライ強化を与えることが望ましくなっている。平面内荷重は、プライの平面内に存在する荷重である。クロスプ

ライ強化（ある場合には、Z方向強化と呼ばれる）は、レイアップをクロスプライ縫合（cross-ply stitching）することによって作られる。しかしながら、クロスプライ縫合の実施は、達成

するのが困難であることが分かった。この困難性は、プリプレグを、粘着性である樹脂で予備含浸させることから生じる。この樹脂は、繊維層と一緒にクロスプライ縫合することを極めて困難にする。針は、粘着性樹脂で汚染されるか又は他の方法で粘着性になり、層と一緒に縫合することを極めて困難にする。この針はまた、層内の繊維に対して損傷を起こす。

樹脂で予備含浸させた繊維プライを使用することの他の欠点は、レイアップが形成されたときプライの間に捕捉された気体を除去することの困難さであり、この気体は樹脂が硬化されているときレイアップの中に作られる。硬化の間に適用された圧力によって、大部分の捕捉された気体が溶液の中に押し込まれるが、幾らかの泡が尚形成され、得られる一体性構造物中に弱くなった気孔が形成されることになる。

予備含浸させた繊維プライを使用することに付随するさらなる欠点は、このようなプライを低い温度で貯蔵する必要性及び適時な方法でこのようなプライを使用することができないことに付随する損失である。更に特に、繊維強化樹脂コンポジットを作るために今日まで使用された樹脂に精通している者によって容易に認められるように、樹脂硬化の速度は、樹脂温度が上

昇したとき加速される。反対に、樹脂硬化の速度は、低い温度によって遅延される。その結果、従来、使用する前に、予備含浸された繊維プライ（通常、レイアップされる前は、ロール上の比較的広幅のテープ又は布の形態である）は、冷凍環境内に貯蔵される。低い貯蔵温度は樹脂硬化を遅らせるので、予備含浸させた繊維プライの有効寿命は延長される。しかしながら、低い温度でも、より遅い速度ではあるが、樹脂は硬化し得る。その結果、或る点で、低い温度で貯蔵した予備含浸させた繊維プライでも、使用できなくなり、廃棄しなくてはならない。樹脂は、使用できなくなる予備含浸させた繊維プライの一部のみであるが、樹脂は

硬化を開始しているので、繊維及び樹脂を廃棄しなくてはならない。

コンポジット航空機翼構造物を製造する場合に、コンポジット翼構造物の損傷許容量は、このコンポジット構造物を形成するために使用される布層と一緒に縫合することによって増大される。現在の先行技術方法に於いて、布層の縫合は、従来のプリプレグを縫合するために使用される針が、樹脂含浸させた繊維に対して過剰の損傷を起こすので、布の樹脂予備含浸の前に行わなくてはならない。この問題点に対処するために、所望の

数の布層が樹脂の不存在下で縫合され、次いで、最終硬化工程の間に、樹脂フィルム注入（「RFI」）法を使用して、前縫合された布層の全厚さを通して樹脂が押し込まれる。しかしながら、このアプローチは他の問題点につながる。樹脂は、強いコンポジット構造物を形成するために、翼構造物内の丈の高い補強材を含浸するように十分に到達させるか又は注入しなくてはならない。これらの方法を使用して、このような補強材の周辺にまで完全な樹脂浸透を達成することは非常に困難であるので、得られたコンポジット材料中に多数の異常が存在することが見出された。

繊維強化樹脂コンポジット、即ち、硬化した樹脂によって一緒に結合された層又はプライから形成された一体式構造物を作るための方法及び装置が、米国特許第4,622,091号に開示されている。複数のドライプライが積み重ねられて、ドライプリフォームを作る。このプライは、クロスプライ方向に縫合されていてよく又は縫合されていなくてよい。コンポジットを形成するために、ドライプリフォームの堆積物が作られる。堆積物が作られた後、液体又は固体樹脂の1個又は2個以上の層が追加される。次いで、この堆積物及び樹脂層（群）が、真空下で硬化される。

一体式構造物を作るこの方法は、複数のドライプライを、樹脂材料の不存在下で縫合しなくてはならないという欠点を有する。複数の縫合されたプリフォームを積み重ねて、コンポジット構造物を形成させた後、隣接する縫合されたドライプリフォームの間に、樹脂を手で置いて、その後注入しなくてはならない。これ

は、製造費用の増加及び製造時間の延長につながる。

本発明は、冷凍することを必要とするか又は容易に貯蔵可能ではない、樹脂で予備含浸させた繊維層から一体性構造物を作ることの欠点を回避することに指向している。更に特に、本発明は、低い温度で貯蔵したとき長期間に亘って早すぎる硬化に対して安定である、樹脂で部分的に含浸させた布層からなる部分含浸プリフォーム材料に指向している。この部分含浸プリフォームはまた、より短い期間貯蔵したとき環境温度で安定である。本発明はまた、樹脂フィルムの存在下で容易にクロスプライ縫合することができ、樹脂の注入の前及び間に捕捉された気体を除去することによって、捕捉された気体によって作られる弱くなった気孔を、完全に除去しないとしても実質的に減少する方式で形成される、本件の部分含浸プリフォーム又はプリフ

ォームの堆積物から製造される繊維強化樹脂コンポジットに指向している。更に、本発明は、貯蔵された樹脂の早すぎる硬化から得られる廃物の量を実質的に減少させる繊維強化樹脂コンポーネントの製造方法及び低品質に起因する部分含浸プリフォームの排除に指向している。本発明はまた、本発明の部分含浸プリフォームで使用される新規な樹脂材料に指向している。

発明の要約

本発明には、樹脂で部分的に含浸された繊維層からなる部分含浸プリフォームが含まれる。本発明はまた、複数の繊維層からなり、該複数の繊維層の1個の面が樹脂で部分的に含浸されている、部分含浸プリフォームを提供する。本発明は更に、複数の部分含浸プリフォームからなり、各部分含浸プリフォームが、樹脂で部分的に含浸された繊維層からなる、部分含浸プリフォームの堆積物を提供する。部分含浸プリフォームのそれぞれのための繊維層は、複数の平行配向トウから形成され、各トウは複数の一方向強化繊維から形成されている。この複数の一方向強化繊維は、ガラス、石英、ケブラー(K E V L A R) (登録商標) ブランドのポリアミドのような有機物、炭素、グラファイト等からなる群から選択しうる。この樹脂は、繊維層の片

面又は両面上に部分的に含浸される。この樹脂は好ましくは、フィルム、粉末又は液体である。この樹脂は、環境温度で実質的に粘着性が無いか又は非粘着性である特性を有する。この樹脂は好ましくは、約50℃から約400℃までの温度で、約0.5ポアズから約1000ポアズまでの最低粘度を有する。この部分含浸プリフォーム又は複数のプリフォームは、部分含浸プリフォーム（群）をクロスプライ縫合することによって、クロスプライ強化することができる。

本件の部分含浸プリフォーム（群）を使用する、繊維強化樹脂コンポジットの形成方法は、

(a) 部分含浸プリフォームを、樹脂含有量制御エンベロープ(envelope)の中に封入する工程であり、該部分含浸プリフォームは、樹脂で部分的に含浸された繊維層からなり、

(b) 該樹脂含有量制御エンベロープの中の該部分含浸プリフォームを、真空エンベロープの中に封入する工程、

(c) 該真空エンベロープ及び該樹脂含有量制御エンベロープを排気して、該部分含浸プリフォームから空気及びその他の気体を引き出す工程、および

(d) 該真空エンベロープ及び該樹脂含有量制御エンベロープ

の排気と同時に該部分含浸プリフォームを加熱して、該樹脂を熔融させて、該繊維層の中に十分に侵入させ、次いで、空気及びその他の気体を該繊維層から引き出しつつ硬化させて、該繊維強化樹脂コンポジットを形成させる工程からなる。

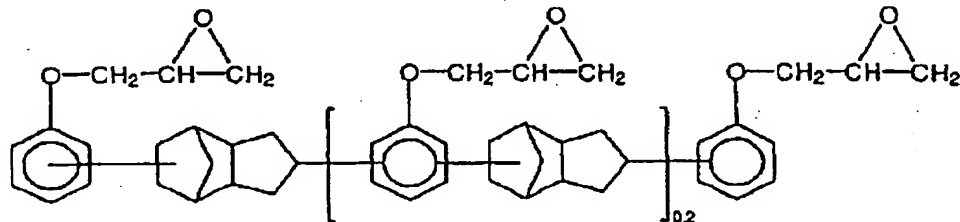
この方法には、工程(a)の該部分含浸プリフォームの上に、第二の部分含浸プリフォームを配置する工程が含まれていてよい。

この方法で使用する部分含浸プリフォーム又は複数の部分含浸プリフォームは、プリフォーム（群）を一緒にクロスプライ縫合することによってクロスプライ強化しうる。更に、この方法には、複数の二重化(doubler)層（即ち、縫合した又は縫合しない布層）を部分含浸プリフォーム（群）の上に配置する工程が含まれるか又は該部分含浸プリフォーム（群）の間にコアを配置する工程が含まれてよい。このコアはハニカムコアであってよい。部分含浸プリフォーム

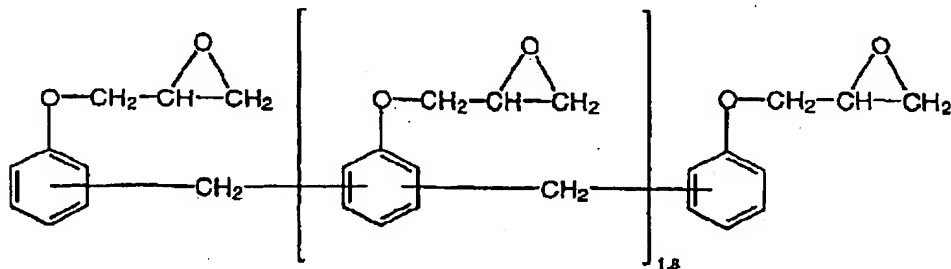
(群) 及びコアは、コアと部分含浸プリフォーム (群) とを一緒にクロスプライ縫合することによってクロスプライ強化させることができる。開示された方法によって製造された繊維強化樹脂コンポジットは、

航空機又は宇宙船用の材料を形成するために使用しうる。

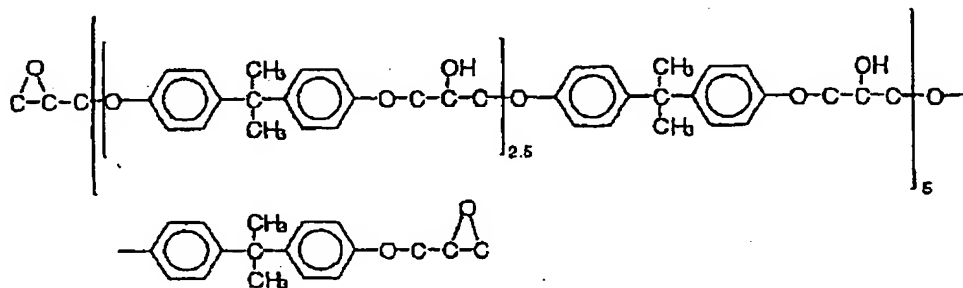
本発明にはまた、(a) 約90～約99重量パーセントの少なくとも1種のエポキシ樹脂及び(b) 約1～約10重量パーセントの硬化剤からなる、プリフォームの繊維層を部分的に含浸させるための樹脂組成物が含まれ、この組成物は、このような部分的含浸の後で縫合させることができ、加熱したとき低下した粘度を示して、硬化するとき該繊維層に完全に注入することができる。このエポキシ樹脂は、約10.7重量パーセントの下記の構造：



を有するもの、約61.0重量パーセントの下記の構造：



を有するもの及び約24重量パーセントの下記の構造：



を有するものからなっていてよく、そして該硬化剤は約4.3重量パーセントのシアノグアニジンのような硬化剤である。このシアノグアニジンはジシアネックス(DICYANEX)1400Bであってよい。

上記の説明から容易に認められるように、本発明は、繊維強化樹脂コンポジットから形成された一体式構造物の新規で改良された製造方法を提供する。この方法は、一体式構造物を形成するために使用される以前のプリプレグ方法の欠点を克服する。特に、このプリフォームは、実質的に不粘着性の樹脂で部分的に含浸されているので、部分含浸プリフォームの堆積物のクロスプライ縫合が容易になる。更に、部分含浸プリフォームの堆積物の縫合は、プリプレグの縫合の間に繊維材料に対して損傷が起こる伝統的なプリプレグ方法とは違って、繊維材料に対して

る損傷無しに行われる。コンポジット構造物を形成するために部分含浸プリフォームの堆積物を使用することの顕著な利点は、それぞれの部分含浸プリフォームが、各層と緊密に結合された樹脂(即ち、部分的に含浸した樹脂)を有し得ることである。それで、コンポジット材料を完全に濡らすために樹脂が移動しなくてはならない距離が著しく減少するので、最終コンポジット材料の完全な樹脂注入又は濡れが著しく増加する。

先行技術のレイアップに於いては、プリフォームの堆積物を樹脂の不存在下で縫合し、次いで縫合したプリフォームの堆積物を樹脂材料の上に置くことが一般的であった。硬化の間に、樹脂は、最終コンポジット材料に完全に浸潤するために、堆積物の底から堆積物の頂部まで移動することが必要であった。また、コンポジット構造物を形成するために使用された伝統的なアプローチに於いて、樹脂の粘度は、加熱することにより及び圧力をかけることにより低下した。粘度が十分に低下したときのみ、樹脂を繊維材料の層の厚い堆積物の中に押し込むことが可能であった。樹脂の架橋が起こる比較的短い時間のために、重要な問題に遭遇するであろう。架橋させたとき、粘度は劇的に増加し、それゆえコンポジット構造物の完全な浸潤は得られ

なかった。コンポジット構造物の不完全な浸潤の結果として、材料の強度及び靱性が弱くなる。

コンポジット構造物を形成するために使用される本発明の方法の他の利点は、樹脂が硬化の間に乾燥繊維材料の中に流れ、一方気体通路が繊維を通して樹脂含有量制御エンベロープの外に設けられていることである。従って、気体（揮発性気体を含む）は、繊維強化樹脂コンポジットが形成されたとき、その中に捕捉されない。更に、部分含浸プリフォーム中の樹脂は、比較的長い保存寿命を有するので、部分含浸プリフォームを、それが使用のために必要になるまで、早すぎる硬化無しにかなりの時間、低い温度で（即ち、冷凍して）便利に貯蔵することができる。

このように、本発明は、過剰の繊維損傷及び針汚染無しに、複数の部分含浸プリフォームの縫合を可能にする、部分含浸プリフォームを形成するための布層の部分的含浸方法を提供する。布層上の部分的に含浸した樹脂は、最終硬化の間に積層物全体に流れることができる。本発明の方法の他の利点は、部分含浸プリフォーム（群）中の樹脂が、縫合による強化を非常に困難にする現存する先行技術のプリプレグとは違って、プリフォー

ムの布層を深く飽和しないことである。

図面の簡単な説明

本発明の上記の目的及び付属する利点の多くは、添付する図面と結び付けたとき、これらが下記の詳細な説明を参照することによってより良く理解されるようになるので、一層容易に認められるようになるであろう。

図1は、最上層内に部分的に含浸された樹脂フィルムを有する複数の布層からなる部分含浸プリフォームの本発明の一つの好ましい態様を示す。

図2は、最上布層及び最下布層がそれぞれ樹脂で部分的に含浸されている複数の布層からなる、本発明の部分含浸プリフォームの一態様の部分断面図を示す。

図3は、クロスプライ縫合によって強化された、図2の部分含浸プリフォームを示す。

図4は、各プリフォームの最上布層が樹脂で部分的に含浸されている複数の部

分含浸プリフォームからなる、本発明の部分含浸プリフォームの堆積物の一態様の部分断面図を示す。

図5は、クロスプライ縫合によって強化された、図4の部分含浸プリフォームの堆積物を示す。

図6は、各プリフォームの最上布層が樹脂で部分的に含浸されている、コアを含む本発明の部分含浸プリフォームの堆積物の一態様の部分断面図を示す。

図7は、クロスプライ縫合によって強化された、図6の部分含浸プリフォームの堆積物を示す。

発明の詳細な説明

本明細書で使用するとき、語句「部分含浸」は、支持体の隙間内に部分的樹脂マトリックスを形成するために、樹脂フィルム、粉末及び／又は液体を、繊維層のような適当な支持体の隙間の中に、熱及び／又は圧力等を適用することによって導入することを指す。典型的に、得られる部分含浸プリフォームには、樹脂及び支持体の合計重量基準で約20重量%から約50重量%までの樹脂含有量を含む。

繊維強化樹脂コンポジット、即ち、硬化した樹脂によって一体的に支持され、一緒に結合された連続繊維の層（織ったもの、編んだもの、組んだもの、マット、フェルトなど）から形成された一体式構造物の製造方法が提供される。部分含浸プリフォームは、連続方法で熱及び圧力を適用することによって、布層を樹脂で部分的に含浸させることによって製造される。好まし

くは、この樹脂は、布層の上に置かれた単一の連続フィルムの形態である。しかしながら、この樹脂はまた、粉末のような全ての形態で布層に適用することができ、そして熱及び圧力の適用下で（例えば、「アイロン掛け」）、布層の中に部分的に含浸させることができる。

布の中に樹脂を部分的に含浸させるための多数の従来方法が、当業者に公知である。これらには、例えば、樹脂フィルムの場合にはラミネーターを使用することが含まれる。粉末樹脂の場合に、エレクトロスタティック・テクノロジー社（

Electrostatic Technology Inc.)、コネチカット州ニュー・ヘブレン (New Haven, CT.) のフェロスタティック (Pherostatic) TM 被覆方法を使用することができる。これは、帯電した粉末粒子が、それがフェロスタチックTM被覆機を通過したとき支持体の方に引き付けられ、乾燥粉末の均一な皮膜になる静電方法である。支持体はコーターの直ぐ上の熱源の中に続き、そこで粉末は熔融して、支持体の上の均一なフィルムになる。

本発明に於いて液体樹脂も使用することができる。液体樹脂は、例えば、布層の上に注ぎ、冷却させてフィルムを形成させ、

次いで加圧下で加熱して、布層の中にフィルムを部分的に含浸させることができる。部分含浸プリフォームを製造するとき、本発明で使用される布層 (群) の最上面及び最下面の両方に部分的に含浸させることが好ましい。

本発明によると、部分含浸プリフォームで又は複数の部分含浸プリフォームと一緒に積み重ねることによって、レイアップが作られる。部分含浸プリフォームの堆積物内の種々の層の配向は、得られる一体式構造物の所望の方向の強度に基づいている。好ましくは、部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物は、クロスプライ方向で一緒に縫合されるが、このようなことは、本発明のより広い態様に於いて本発明によって要求されない。

部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物の硬化は、従来方法によって実施することができる。部分含浸プリフォーム (又は縫合した層の堆積物) は、布層を真空樹脂含浸させて、繊維強化樹脂コンポジットを形成するための標準的硬化方法を使用して、オートクレーブ処理することによって硬化させることができる。典型的な硬化方法は、参照によりここに組み込まれる、米国特許第 3, 028, 284 号、同第

3, 322, 566 号、同第 3, 384, 505 号、同第 3, 523, 152 号、同第 3, 790, 432 号、同第 4, 030, 953 号及び同第 4, 622, 091 号に例示されている。

米国特許第 4, 622, 091 号に例示されているような好ましい態様に於いて、部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物は、通気テープのような導管が貫通している樹脂含有量制御エンベロープによって封入されている。この樹脂含有量制御エンベロープは、次いで真空エンベロープによって封入される。空気及びその他の気体がエンベロープを経て引き出される。その後、コンポジットが加熱される。樹脂が部分含浸プリフォーム（群）の中に入ったとき、部分含浸プリフォーム（群）の中に残留していた空気及びその他の気体が、部分含浸プリフォーム（群）及び通気テープを形成する繊維によって作られた導管を経て引き出される。

本発明の他の局面によると、好ましくは、部分含浸プリフォーム（群）は、真空エンベロープの一部を形成することができるツールの上に配置されている。このツールは、次いで樹脂含有量制御エンベロープの一部を形成する剥離フィルムによって、

部分含浸プリフォーム（群）から分離することができる。このツールは、繊維強化樹脂コンポジットが形成されるとき、その隣接する表面を成形する。

本発明の更に別の局面によると、第二のツールを、部分含浸プリフォーム（群）の、使用された第一のツールとは別の側に配置させて、繊維強化コンポジット構造物が形成されるとき、その反対側表面を成形することができる。このツールは、剥離層により上側の樹脂層から分離することができる。

本発明の別の局面によると、木材、フォーム、ハニカム又は幾つかの他の材料から形成された中心コアを、部分含浸プリフォームの層の間に配置することができる。その代わりに又はそれに加えて、二重化層を、部分含浸プリフォームの片側の上に配置して、延長された強化領域を作ることができる。このような態様は、米国特許第 4, 622, 091 号に例示されている。

図 1 は、本発明によって形成されたレイアップを例示する図である。このレイアップには、複数の強化繊維材料の層 13、15、17、19 及び 20 から形成された部分含浸プリフォーム 11 が含まれている。最上強化繊維層 23 は、樹脂フィルム 21 で部分的に含浸されている。各層は、複数の強化及び／又

は支持連続繊維から形成されている。この繊維は、一方向、織布、編布、スワールマット、フェルトマット、巻き (wound)、編組等のような従来の形態であってもよい。繊維強化材料は、ガラス、石英、ケブラー (登録商標) 商標のポリアミドのような有機物、炭素、グラファイト等であってもよい。一方向テープが使用されるとき、各層は複数の平行配向トウで形成される。トウは多数の一方向合成繊維の緩く本質的に撚られていないストランドである。各トウは、例えば、1, 000、3, 000、6, 000、12, 000、24, 000、48, 000、56, 000又は125, 000本の繊維等からなっていてよい。このトウは、クロストウ縫合又は少量の熱可塑性樹脂のような樹脂によって所定の位置に緩く保持されていてよい。このトウは、よこ糸挿入編縫合によって一緒に保持されていてよい。

この層の配向は、得られる繊維強化樹脂コンポジットの所望の方向強度に基づいている。従来のように、幾つかの層は、普通、得られる一体式構造物に適用されと思われる主力の方向である所定の方向に対して平行に置かれる。そのトウがこの方向に置かれている層は、通常、 0° 層と呼ばれる。他の層は、 0° 層に対して角度をつけて置かれる。通常、幾つかの層のト

ウの軸は、 0° 層のトウ方向に対して直角に置かれる。これらの層は通常、 90° 層と呼ばれる。

そのトウが、 0° 層のトウの方向に対して幾つかの他の角度で置かれている層は、+層又は-層と呼ばれる。最も一般的には、これらの層のトウは、 0° 層のトウの方向に対して $+45^{\circ}$ 及び -45° の角度を形成する。勿論、 0° 層、 90° 層、+層及び-層の数並びにそれらを交互配置するやり方は、得られる一体式構造物に依存性である。繊維強化樹脂コンポジットの層の数及び配向を決定するための設計技術は、このようなコンポジットの製造に精通している者に公知であり、このような設計技術は当業者によく知られているので、これらは本明細書では説明しない。

図 2 から 7 は、コンポジット構造物を形成するために、本発明の開示された方法で使用される部分含浸プリフォームの多数の異なった態様を例示する。

図 2 は、複数の布層 30、32、34、36 及び 38 からなり、最上及び最下布層 38 および 30 がそれぞれ、樹脂層 21 からの樹脂 22 で各々部分的に含浸されている、本発明の部分含浸プリフォーム 23 の一態様の部分断面図である。

図 3 は、

クロスプライ縫合 50 によって強化された、図 2 の部分含浸プリフォーム 23 を例示する。図 4 は、複数の部分含浸プリフォーム 42、44 及び 46 からなり、各部分含浸プリフォームの最上布層が、樹脂層 21 からの樹脂 22 で部分的に含浸されている、部分含浸プリフォームの堆積物 40 の一態様の部分断面図を例示する。図 5 は、クロスプライ縫合 50 によって強化された、図 4 の部分含浸プリフォームの堆積物を例示する。図 6 は、コア 60 を含み、各部分含浸プリフォームの最上布層が、樹脂層 21 からの樹脂 22 で部分的に含浸されている、部分含浸プリフォーム 42、44 及び 46 の堆積物 70 の一態様の部分断面図である。図 7 は、クロスプライ縫合 50 によって強化された、図 6 の部分含浸プリフォームの堆積物を例示する。

好ましい態様に於いて、レイアップは、部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物（縫合されていてよい）から形成される。次に、部分含浸プリフォーム又はプリフォームの堆積物は、1 個又は 2 個以上の通気テープの層のような排気導管と接触状態で配置されている。次に、レイアップ及び排気導管は、排気導管がそれを貫通している樹脂含有量制御エンベロープの中に封入される。次いで、樹脂含有量制御エンベロ

ープが真空エンベロープの中に封入される。次に、真空エンベロープ内の気体が排気される。排気導管のために、樹脂含有量制御エンベロープ及びレイアップ内の気体が、真空エンベロープが排気されたとき排気される。最後に、真空エンベロープ及びその内容物が気体を排気され、次いで加熱される。加熱工程が起こるとき、部分的に含浸された樹脂が、強化及び／又は支持繊維層の内部領域の中に注入され、もしあったとしても非常に小さい多孔度を有する繊維強化樹脂コンボジットを作る。

部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物を、樹脂含有量制御エンベロープの中に封入すること及び樹脂含有量制御エンベロープを排気することによって、レイアップからの樹脂ブリードが防止される。予測できないレイアップ樹脂ブリードによって、その樹脂含有量及びそれで強度が予測できない繊維強化樹脂コンポジットが製造されることになる。このようなコンポジットは、宇宙船及び航空機のような多くの環境で満足できない。真空エンベロープの内側に樹脂含有量制御エンベロープを配置することによって、単一袋配置によって達成できない多数の利点を有する二重袋配置が作られる。二重袋配置のための一つの理由は、高温度（250°Fを超える）処理のため

めに使用される剥離フィルム（例えば、テフロン（TEFLON）（登録商標）商標のポリテトラフルオロエチレン）が、それが軟質であり、それでそれが鋭利な物品に当たったとき引裂を受けるので、劣った真空袋を作ることである。第二に、二重袋配置は、多数の点で樹脂含有量制御エンベロープを排気する手段を提供する。そうして、空気及び揮発物のための多数の漏出経路が与えられる。樹脂の流れが幾つかの経路を遮断した場合でも、他の経路が残っている。第三に、二重袋配置は、樹脂が真空ラインの中に流れることを防止するために大量の通気テープを使用する必要性を回避する方法で、レイアップの周りの樹脂含有量制御エンベロープの手袋適合を作る。

本発明は、樹脂のどのような特定の種類にも限定されない。むしろ、必要な粘着性を有し、含浸及び硬化の間に布層を通して適当に流れる全ての樹脂を使用することができる。プリフォームが縫合によって強化されるとき、本発明の方法に於いて使用に適した樹脂は、できるだけ非粘着性である能力を有していなくてはならない。即ち、この樹脂は実質的に不粘着性で、所望の操作温度でそれ自体又は他の物体に対して実質的に付着しない。

通常粘着性の樹脂を使用することが望ましいとき、このような樹脂の存在下で布層と一緒に縫合するために必要な操作温度で、それを実質的に不粘着性にするように樹脂を冷却することが可能であろう。ところが、高分子量樹脂の場合には

、樹脂が、針による浸透を容易にするために十分に軟質である十分なレベルまで、樹脂を加熱することが望ましいであろう。勿論、プリフォーム（群）の縫合の間に樹脂がより不粘着性であるほど、プリフォーム（群）を所望のレベルまで強化することが容易になるであろう。

樹脂の粘着性の尺度は、その不粘着特性である。「粘着」は、環境温度でそれ自体又は他の表面に接着する樹脂の傾向である。低下した粘着を提供するために、約40℃から約90℃までの比較的高いガラス転移温度、「 T_g 」を有する樹脂を使用することが有用であろう。例えば、典型的に0℃から60℃まで及び40℃から90℃までの T_g を有する固体樹脂及び液体樹脂のブレンド物を使用することができるであろう。

好ましくは、本発明の方法で使用される樹脂は、実質的に不粘着性で、最も好ましくは、縫合の間の操作温度で不粘着性である。操作温度でこのような低下した粘着性を有するか又は粘

着性を有しない樹脂を使用することは、それによって、部分含浸プリフォームの布層と一緒に縫合するために使用される針が、樹脂で粘着性になることが防止されるので有利である。所望の操作温度及び圧力で、縫合針は樹脂を容易に貫通しなくてはならない。

より高い操作温度で及び／又は複数の堆積させた布層で、縫合が樹脂の軟化によって実施される可能性が存在する。このような軟化は、操作針によって発生する摩擦力によって起こるであろう。このような条件は、可能であれば避けるべきである。例えば、大きいゲージの針は、より小さいゲージの針よりも大きい摩擦力を与える傾向がある。しかしながら、プリフォームを貫通する針によって起こされる摩擦力は、縫合を実施する温度及び圧力を調節することによって、少なくとも部分的に制御することができる。更に、より小さいゲージの針は摩擦加熱を減少するであろう。一般的に、本発明の布層が樹脂の存在下と一緒に縫合される時、如何なる顕著な量の樹脂も除去することなく、針が樹脂を貫通して移動するように、好ましくはパラメーターを調節すべきである。更に、針は、縫合工程の間に、布層の繊維に対する損傷を殆ど又は全く起こしてはならない。

本発明の方法で使用される好ましい樹脂は、軟質で、柔軟で、縫合されるとき浸透が容易にできるが、オートクレーブ硬化の間に通常の流れが可能である。この樹脂は好ましくは貯蔵安定性であり、実質的に不粘着性である。好ましくは、本発明の樹脂は、約 50℃～約 400℃で、約 0.5 ポアズから約 1000 ポアズまでの最低粘度を有する。更に好ましくは、本発明の樹脂は、約 50℃～約 400℃で、約 1 ポアズから約 200 ポアズまでの最低粘度を有する。最も好ましくは、本発明の樹脂は、約 50℃～約 400℃で、約 1 ポアズから約 10 ポアズまでの最低粘度を有する。

使用に適している樹脂種類には、これらに限定されないが、エポキシ樹脂、ビスマレイミド (BMI)、フェノール樹脂、シアン酸エステル、ポリエステル、ポリイミドのような熱硬化性樹脂及びポリアミド、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリイミド、ポリエーテルスルホン (PES) 等のような熱可塑性樹脂が含まれる。何れの場合にも、樹脂は好ましくは、同伴された空気及び本発明の特別の適用の真空／温度／圧力条件下で

沸騰又は発泡するかもしれない不純物を殆ど含有しない。このような樹脂の混合物も使用することができる。所望の粘着性、最低粘度及び安定性を有する樹脂配合物を提供するために、このような樹脂混合物が好ましい。樹脂の所望の特性と適合性である従来樹脂添加物を使用することもできる。

好ましいエポキシ樹脂の場合に、特に好ましいものは、約 121℃で約 0.5 ポアズから約 500 ポアズまでの最低粘度を有する。BMI の場合に、約 121℃で約 0.5 ポアズから約 10 ポアズまでの最低粘度を有するこれらの樹脂が特に好ましい。熱可塑性樹脂の場合に、約 400℃で約 500 ポアズから約 1000 ポアズまでの最低粘度を有するこれらの樹脂が特に好ましい。

部分含浸プリフォーム内の樹脂の量は、部分含浸プリフォームの全重量基準で、好ましくは約 20 重量パーセントから 50 重量パーセントまで、更に好ましくは、25 重量パーセントから 40 重量パーセントまで、最も好ましくは、約 30

重量パーセントから 35 重量パーセントまでである。

本発明で使用に適している硬化剤は、当業者によく知られており、使用される樹脂系に依存するであろう。例えば、エポキシ

樹脂の場合に、使用するために適している硬化剤には、下記のものに限定されないが、約 2 phr (樹脂 100 部当たりの部) ~ 約 8 phr のシアノグアニジン、約 15 phr ~ 約 45 phr の芳香族ジアミン、約 1 phr ~ 約 30 phr のアミン、約 1 phr ~ 約 5 phr のイミダゾール、約 2 phr ~ 約 10 phr の置換ウレア、約 1 phr ~ 約 10 phr の第三級アミン、約 30 phr ~ 約 135 phr の酸無水物、約 1 phr ~ 約 5 phr の $\text{BF}_3\text{-MEA}$ (三フッ化ホウ素メチルエチルアミン) のようなルイス酸、約 10 phr ~ 約 40 phr のヒドラジド及び上記の硬化剤の組合せが含まれる。BMI は、約 0.05 phr ~ 約 2 phr の TPP (トリフェニルホスフィン) 又はイミダゾール硬化剤によって一般的に触媒される。

前記の説明から容易に認められるように、本発明には新規で且つ改良された繊維強化樹脂コンポジットの製造方法が含まれる。この方法は、レイアップを作るために樹脂で部分的に含浸されているプリフォームを使用するので、予備含浸させた繊維層を使用する先行技術のレイアップに付随する困難性は避けられる。更に特に、部分含浸プリフォームに使用される樹脂は環境温度で低下した粘着性を有するので、これは、所望により Z

(即ち、クロスプライ強化) 方向で比較的容易に縫合することができる。更に、樹脂が、部分含浸プリフォームの層 (群) の中に注入するとき、空気及び気体が部分含浸プリフォームから排気されるので、多孔質最終製品が避けられる。更に、プリフォームを部分的に含浸するために使用される樹脂材料は、低温で貯蔵したとき長期間に亘って好ましく安定であるので、前記の種々の理由の何れか一つのために加工できなくなる部分含浸プリフォームから得られる損失が、顕著に減少する。

本発明は、下記の実施例からより良く理解されるであろう。しかしながら、当

業者は、記載した特定の方法及び結果は、本発明の単なる例示であり、本発明の限定が伴わないことを容易に認めるであろう。

実施例 1

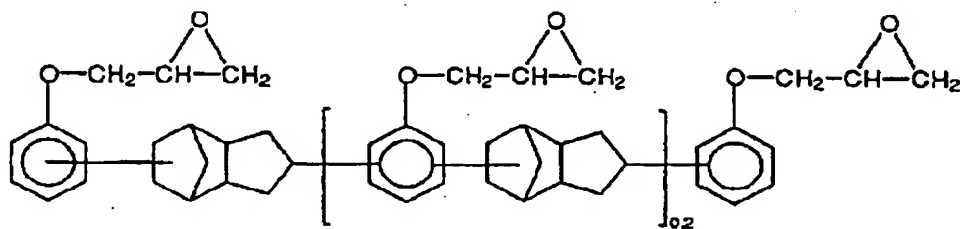
部分含浸プリフォームの製造

下記に示すような樹脂配合物を製造した。

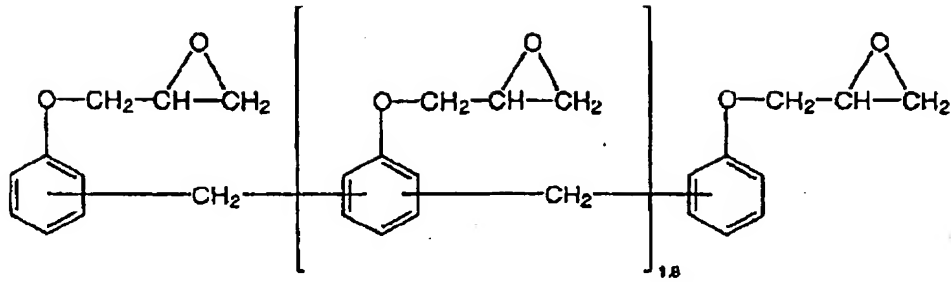
樹脂	重量%
T A X T I X 5 5 6	1 0 . 7
D . E . N . 4 3 9	6 1 . 0
D . E . R . 6 6 1	2 4 . 0
D I C Y A N E X 1 4 0 0 B	4 . 3

ここで使用したエポキシの全ては市販されており、タクティックス 5 5 6、D . E . N . 4 3 9 及び D . E . R . 6 6 1 はダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Company)、ミシガン州、ミッドランド (Midland) から入手できる。ジシアネックス 1 4 0 0 B、シアノグアニジン硬化剤は、パシフィック・アンカー・ケミカル社 (Pacific Anchor Chemical)、ペンシルベニア州アレントウン (Allentown) から入手できる。

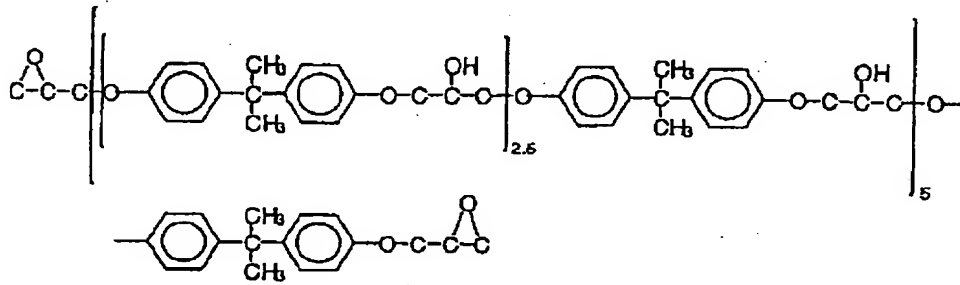
タクティックス 5 5 は、下記の式及び 2 1 5 ~ 2 3 5 のエポキシ当量重量を有する。



D . E . N . 4 3 9 は、下記の式及び 1 9 1 ~ 2 1 0 のエポキシ当量重量を有する。



D. E. R. 661 は、下記の式及び 525 のエポキシ当量重量を有する。



この配合物は、タクティックス 556 及び D. E. N. 439 を 250° F まで予熱し、続いて室温で D. E. R. 661 を添加することによって製造した。得られた混合物を、D. E. R. 661 が溶解するまで 250° F に加熱した。この混合物を 170° F まで冷却し、その後ジシアネックス 1400B を添加した。得られた混合物を冷却させた。一枚刃塗布機を使用して、樹脂フィルムを形成し、次いで使用するまで環境温度で貯蔵した。

+45°、-45°、0°、90°、0°、90°、0°、-45° 及び +45° の相対配置を有する 9 枚の予備縫合した布層を、下記のようにしてこの樹脂フィルムで部分的に含浸させた。

樹脂フィルムの対応する片を、堆積物の最上層の上面の上に置き、次いで浸透の程度を制御するために熱及び圧力を使用して、その中に部分的に含浸させた。最下布層の底面を、樹脂フィルムで同様に部分的に含浸させた。部分含浸プリフォームについての合計樹脂含有量は、プリフォームの全重量に対して 35% であった。フィルム樹脂で布層を部分的に含浸させる前の堆積物の重量は 88.4 g であり、部分的に含浸させた後の堆積物の重量は 136 g であった。

部分含浸プリフォームの縫合

面積が12インチ×12インチである7枚の層を、グラファイト織布（中間モジュラスー7；6，000本のフィラメント；4－綜統朱子）の片から切断した。この7枚の層を、順々に積み重ねて、134.4グラムの重量を有する堆積物を形成させた。最上層及び最下層を取り出し、実施例1に記載されたよう

にして樹脂で部分的に含浸させた。次いで、部分的に含浸された樹脂を有するこの2枚の層を、5枚の布層の堆積物の最上部及び最下部に加えた。そうして、この最終堆積物は、堆積物から外側に面して部分的に含浸された樹脂フィルムを有する最上層及び最下層と共に7枚の層で構成された。

次いで、1～50綿縫糸を有する単一針、7ダルマー（D a r m e r s）1／5を、部分的に含浸された樹脂を有する最上層及び最下層を含む、7層堆積物を通して縫うために使用した。レイアップの縫合は、堆積物のそれぞれの側で、針に樹脂が粘着することなく、部分的に含浸されたフィルムを通してきれいな穴をあける針によって容易に達成された。少なくとも10個の縫い目が、容易に、最上層及び最下層で部分的に含浸された樹脂を含む7層を通して設けられた。

7枚の縫合された層の堆積物を、下記のようにして、オートクレーブ処理して堆積物を硬化させた。

縫合した堆積物を真空エンベロープの中に入れ、全真空を適用し、堆積物を、1分間当たり約5° Fの増分で、環境温度から250° Fまで加熱した。次いで、この堆積物を100 p s iの圧力に付し、1分間当たり約5° Fの増分で、250° Fから3

50° Fまで加熱し、この温度及び圧力を2時間維持した。この堆積物を、1分間当たり約5° Fの速度で150° Fより下にまで冷却させ、圧力及び真空を除去した。この硬化した繊維強化樹脂コンポジットを、室温にまで冷却させた。

得られた繊維強化樹脂コンポジットは、樹脂を殆ど又は全く失わなかった。この部分含浸プリフォームは硬化前には227.9 gの重量であり、硬化後にはこのコンポジットは227.9 gの重量であった。

この繊維強化樹脂コンポジットは、顕微鏡研究により決定したとき完全に浸潤されていた。コンポジットの断面部分を、硬化したコンポジットから取り出し、エポキシ樹脂の中に装填した。次いで、この断面を研磨し、高倍率顕微鏡下で観察した。目視検査により、このコンポジット材料が完全に浸潤していたことが示された。完全に浸潤したコンポジットの写真も、顕微鏡を使用して撮り、これによってもこのコンポジットが完全に浸潤していたことが確認された。

本発明の好ましい態様を例示し、説明したが、種々の変更を、本発明の精神及び範囲から逸脱することなくその中で行うことができることが認められるであろう。例えば、布層は、一方向

繊維の巻取り繊維束、例えば、マンドレル上のトウによって、最初は一方向で、次いで他の方向で作ることができる。更に、数個のトウを、それがマンドレルに巻き取られるとき編むことができる。樹脂を、未だマンドレル（ツールを形成する）上にあるとき作られたプリフォームに適用することができる。布層を縦に引き裂き、平らにして、平らに積層されたプリフォームを作り、これに樹脂を部分的に含浸させることができる。また、平らな布層を、織ったトウの層並びに一方向トウの層により又はフェルト状物（マット）若しくは繊維のランダム巻きにより作り、これに樹脂を前記の方法で部分的に含浸させることができる。部分含浸プリフォームがどのようにして作られたかに関係なく、これは前記の方法で及び付属する請求の範囲で加工される。

【 図 1 】

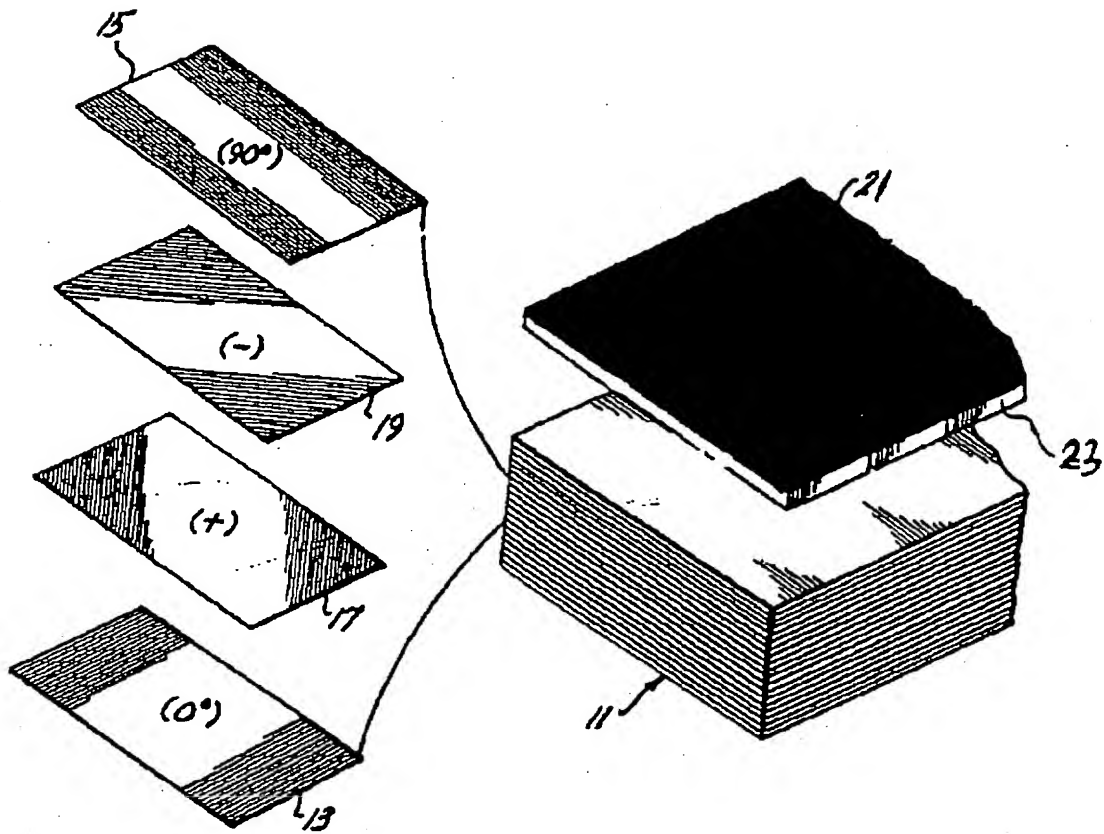


FIG 1

【 図 2 】

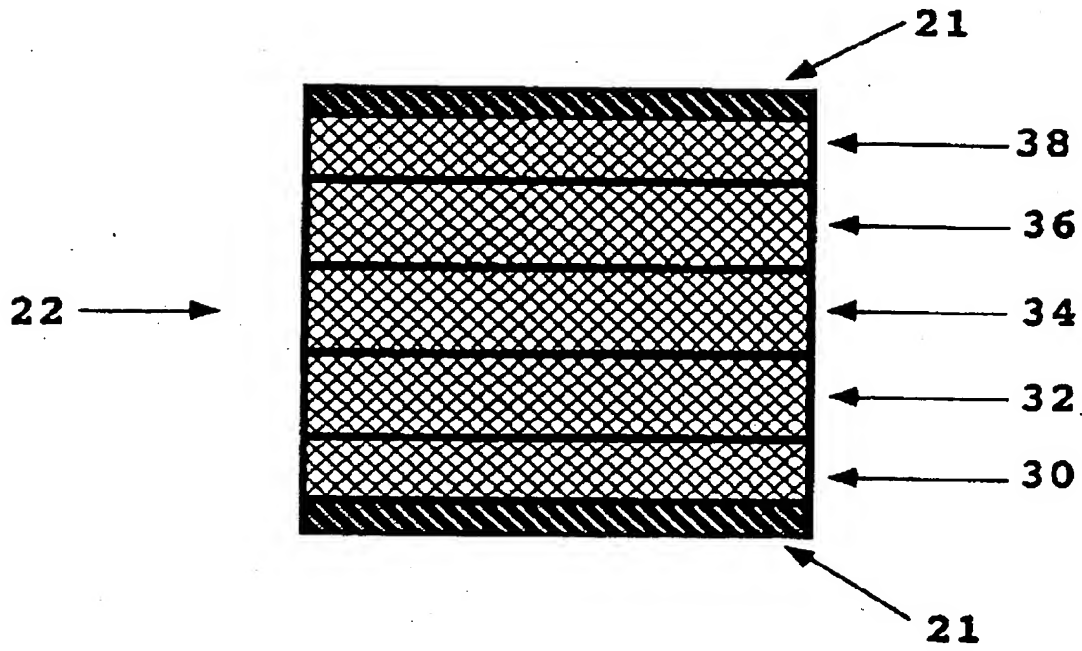


FIG. 2

【 図 3 】

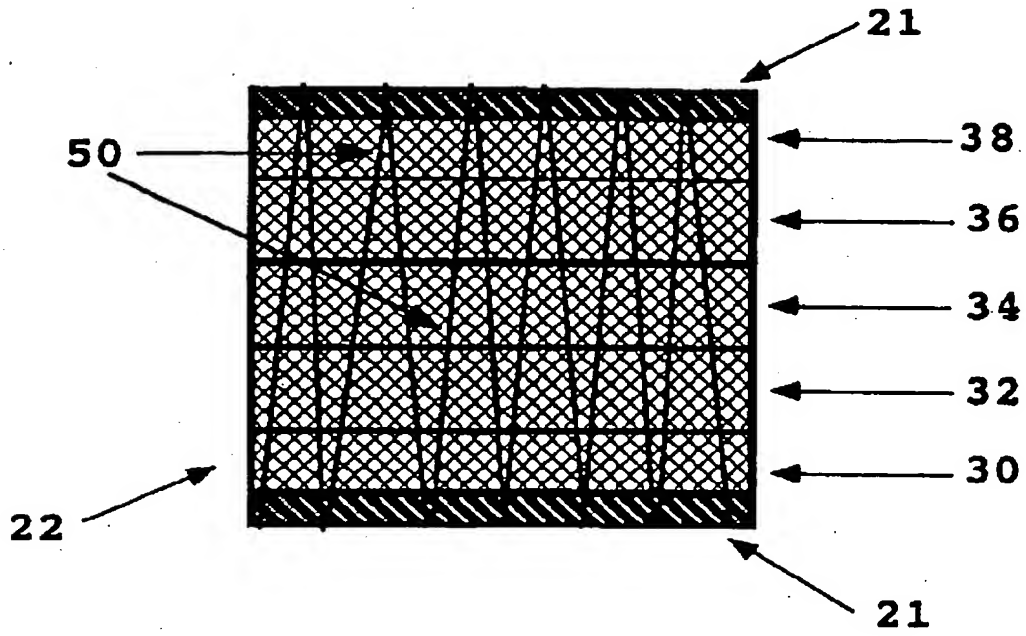


FIG. 3

【 図 4 】

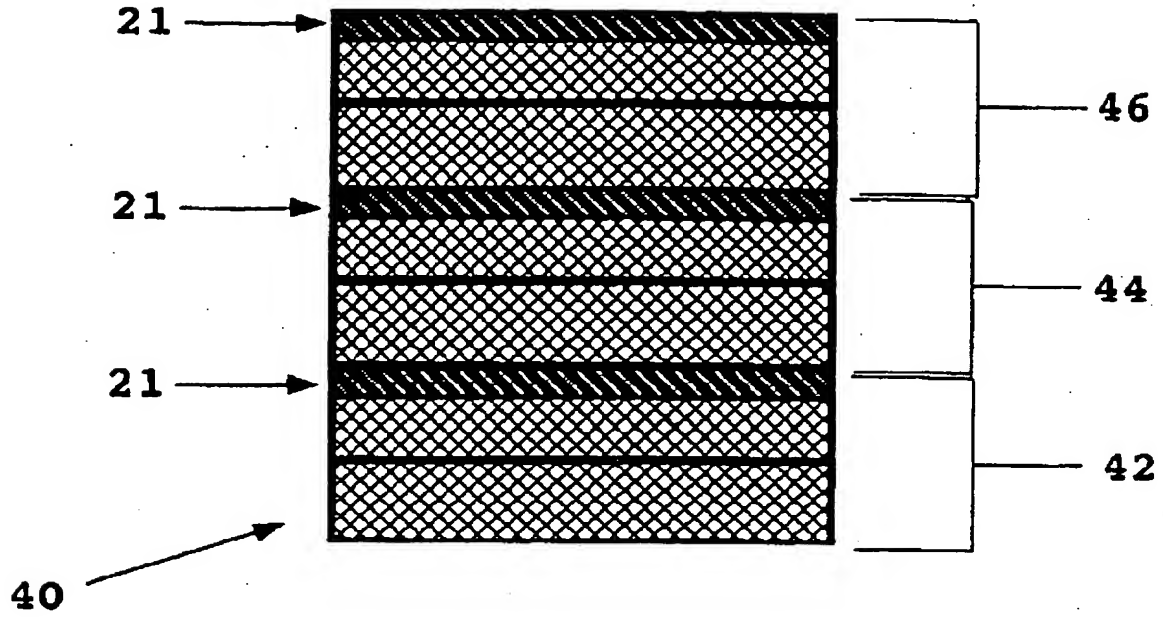
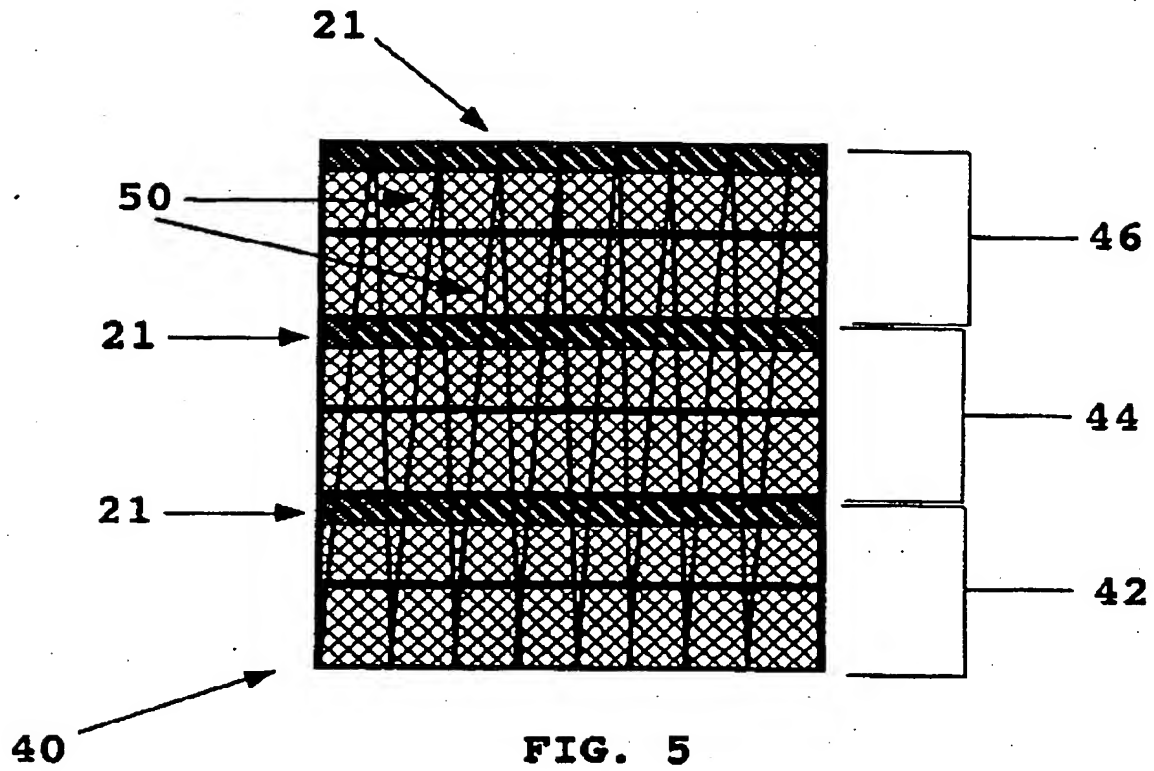


FIG. 4

【 図 5 】



【 図 6 】

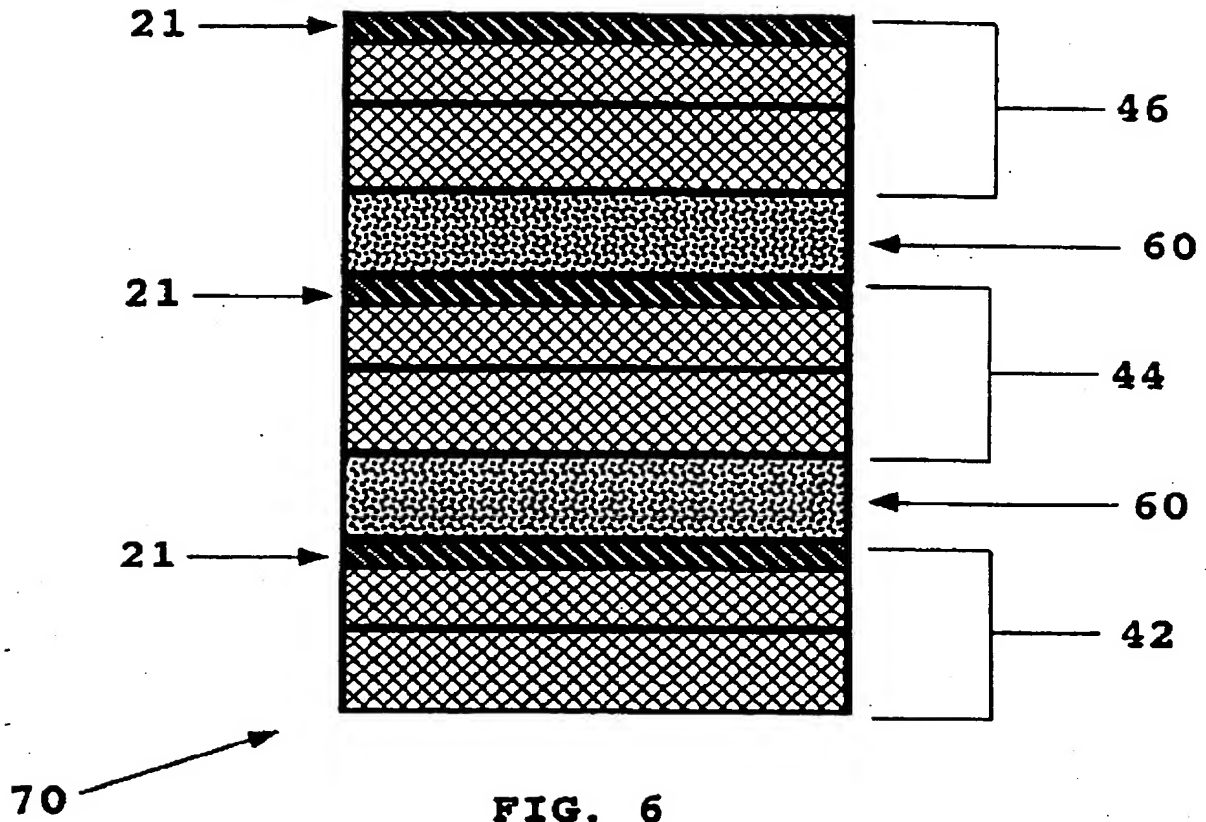
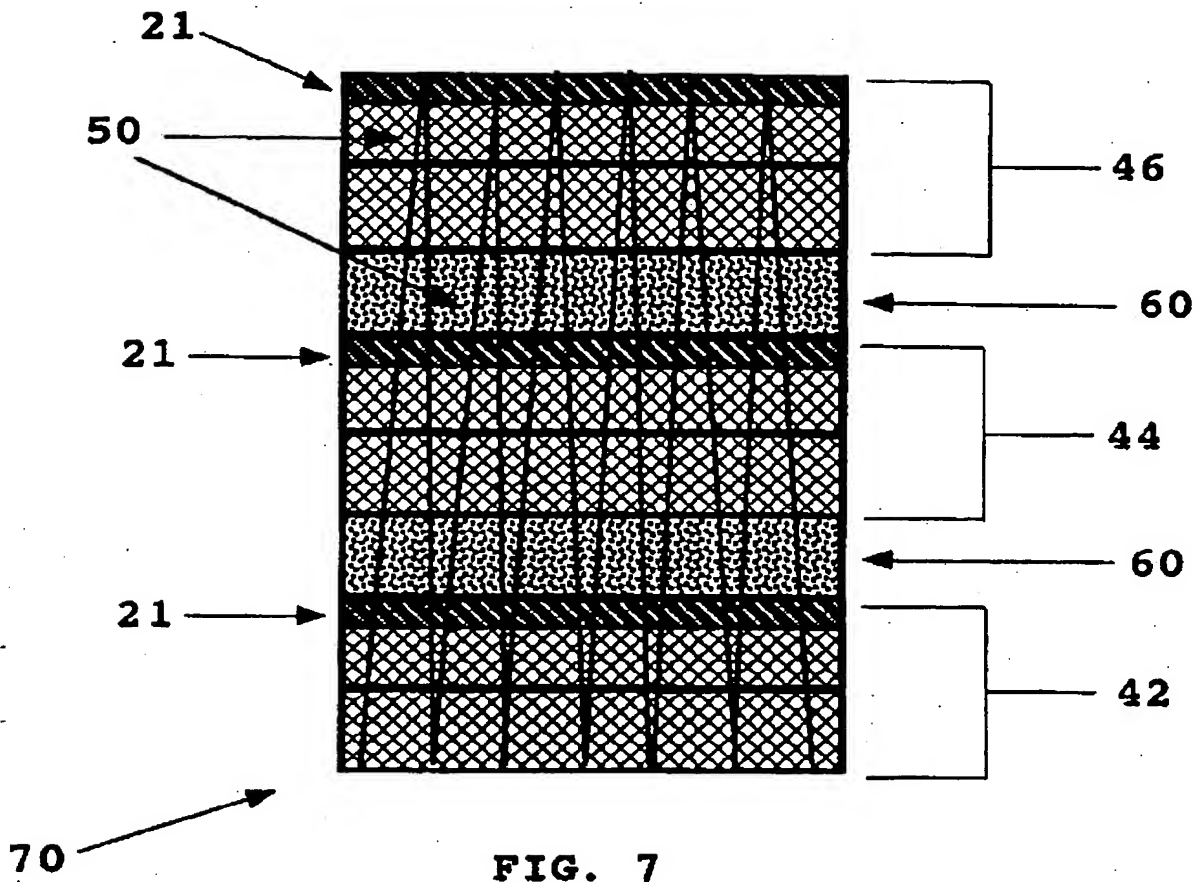


FIG. 6

【 図 7 】



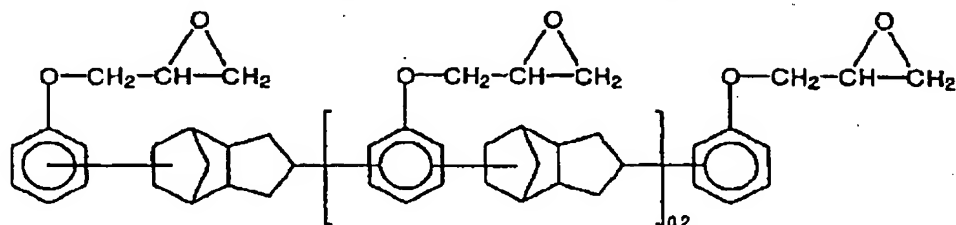
【手続補正書】特許法第 184 条の 8 第 1 項

【提出日】平成 11 年 3 月 1 日 (1999. 3. 1)

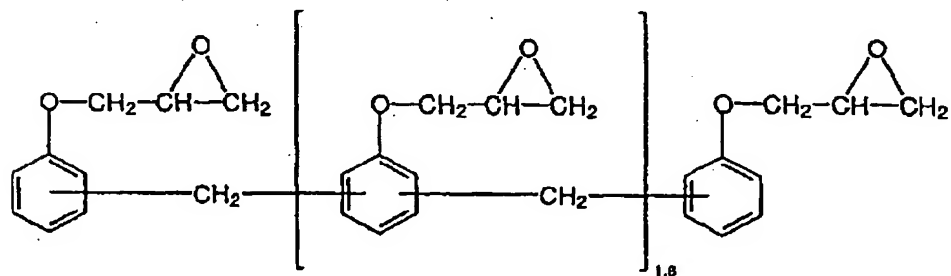
【補正内容】

開示された方法によって製造された繊維強化樹脂コンポジットは、航空機又は宇宙船用の材料を形成するために使用することができる。

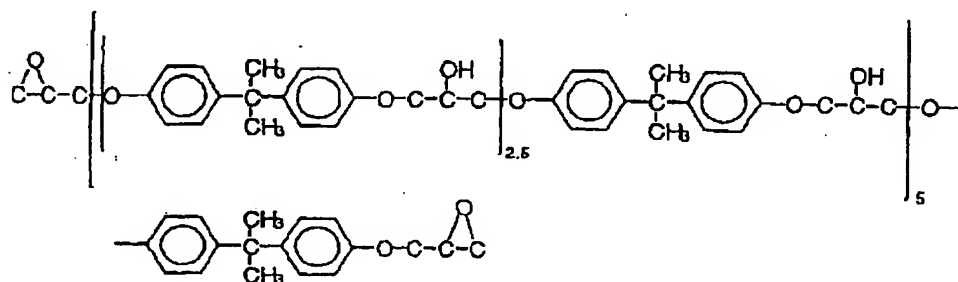
本発明は、(a) 約 90 ～ 約 99 重量パーセントの少なくとも 1 種のエポキシ樹脂及び (b) 約 1 ～ 約 10 重量パーセントの硬化剤からなる、プリフォームの繊維層を部分的に含浸させるための樹脂組成物を使用することができ、この組成物は、このような部分的含浸の後で縫合させることができ、加熱したとき低下した粘度を示して、硬化するとき該繊維層に十分に侵入することができる。このエポキシ樹脂は、約 10.7 重量パーセントの下記の構造：



を有するもの、約 61.0 重量パーセントの下記の構造：



を有するもの及び約 24 重量パーセントの下記の構造：



を有するものからなっていてよく、

本発明に於いて液体樹脂も使用することができる。液体樹脂は、例えば、布層の上に注ぎ、冷却させてフィルムを形成させ、次いで加圧下で加熱して、布層の中にフィルムを部分的に含浸させることができる。部分含浸プリフォームを製造するとき、本発明で使用する布層（群）の最上面及び最下面の両方に部分的に含浸させることが好ましい。

本発明により、部分含浸プリフォームで又は複数の部分含浸プリフォームを一緒に積み重ねることによって、レイアップが作られる。部分含浸プリフォームの堆積物内の種々の層の配向は、得られる一体式構造物の所望の方向の強度に基づいている。好ましくは、部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物は、クロスプライ方向で一緒に縫合されるが、このようなことは、本発明のより広い態様に於いて本発明によって要求されない。

部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物の硬化は、従来方法によって実施することができる。部分含浸プリフォーム（又は縫合した層の堆積物）は、布層を真空樹脂含浸させて、繊維強化樹脂コンポジットを形成するための標準的硬化方法を使用して、オートクレーブ処理することによって

硬化させることができる。典型的な硬化方法は、米国特許第 3, 028, 284 号、同第 3, 322, 566 号、同第 3, 384, 505 号、同第 3, 523, 152 号、同第 3, 790, 432 号、同第 4, 030, 953 号及び同第 4, 622, 091 号に例示されている。

米国特許第 4, 622, 091 号に例示されているような好ましい態様に於いて、部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物は、通気テープのような導管が貫通している樹脂含有量制御エンベロープによって封入されている。この樹脂含有量制御エンベロープは、次いで真空エンベロープによって封入される。空気及びその他の気体がエンベロープを経て引き出される。その後、コンポジットが加熱される。樹脂が部分含浸プリフォーム（群）の中に入ったとき、部分含浸プリフォーム（群）の中に残留していた空気及びその他の気体が、部分

含浸プリフォーム（群）及び通気テープを形成する繊維によって作られた導管を経て引き出される。

本発明の他の局面によると、好ましくは、部分含浸プリフォーム（群）は、真空エンベロープの一部を形成することができるツールの上に配置されている。このツールは、次いで樹脂含

有量制御エンベロープの一部を形成する剥離フィルムによって、部分含浸プリフォーム（群）から分離することができる。このツールは、繊維強化樹脂コンポジットが形成されるとき、その隣接する表面を成形する。

本発明の更に別の局面によると、第二のツールを、部分含浸プリフォーム（群）の、使用された第一のツールとは別の側に配置させて、繊維強化コンポジット構造物が形成されるとき、その反対側表面を成形することができる。このツールは、剥離層により上側の樹脂層から分離することができる。

図2は、複数の布層30、32、34、36及び38からなり、最上及び最下布層38および30がそれぞれ、樹脂層21からの樹脂22で各々部分的に含浸されている、本発明の部分含浸プリフォーム23の一態様の部分断面図である。図3は、クロスプライ縫合50によって強化された、図2の部分含浸プリフォーム23を例示する。図4は、複数の部分含浸プリフォーム42、44及び46からなり、各部分含浸プリフォームの最上布層が、樹脂層21からの樹脂22で部分的に含浸されている、部分含浸プリフォームの堆積物40の一態様の部分断面図を例示する。図5は、クロスプライ縫合50によって強化された、図4の部分含浸プリフォームの堆積物を例示する。図6は、コア60を含み、各部分含浸プリフォームの最上布層が、樹脂層21からの樹脂22で部分的に含浸されている、部分含浸プリフォーム42、44及び46の堆積物70の一態様の部分断面図である。図7は、クロスプライ縫合50によって強化された、図6の部分含浸プリフォームの堆積物を例示する。

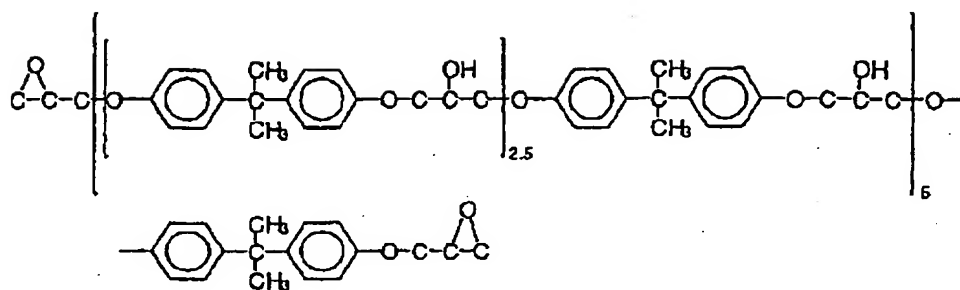
好ましい態様に於いて、レイアップは、部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物（縫合されていてよい）から形成される。次に、部分含浸プ

リフォーム又はプリフォー

ムの堆積物は、1個又は2個以上の通気テープの層のような排気導管と接触状態で配置されている。次に、レイアップ及び排気導管は、排気導管がそれを貫通している樹脂含有量制御エンベロープの中に封入される。次いで、樹脂含有量制御エンベロープが真空エンベロープの中に封入される。次に、真空エンベロープ内の気体が排気される。排気導管のために、樹脂含有量制御エンベロープ及びレイアップ内の気体が、真空エンベロープが排気されたとき排気される。最後に、真空エンベロープ及びその内容物が気体を排気され、次いで加熱される。加熱工程が起るとき、部分的に含浸された樹脂が、強化及び／又は支持繊維層の内部領域の中に注入され、もしあったとしても非常に小さい多孔度を有する繊維強化樹脂コンポジットを作る。

部分含浸プリフォーム又は部分含浸プリフォームの堆積物を、樹脂含有量制御エンベロープの中に封入すること及び樹脂含有量制御エンベロープを排気することによって、レイアップからの樹脂ブリードが防止される。予測できないレイアップ樹脂ブリードによって、その樹脂含有量及びそれで強度が予測できない繊維強化樹脂コンポジットが製造されることになる。このようなコンポジットは、宇宙船及び航空機のような多くの環境で

満足できない。真空エンベロープの内側に樹脂含有量制御エンベロープを配置することによって、単一袋配置によって達成できない多数の利点を有する二重袋配置が作られる。二重袋配置のための一つの理由は、高温度（250°F（121℃）以上）処理のために使用される剥離フィルム（例えば、テフロン（TEFLON）（登録商標）商標のポリテトラフルオロエチレン）が、それが軟質であり、それでそれが鋭利な物品に当たったとき引裂を受けるので、劣った真空袋を作ることである。



この配合物は、タクティックス 556 及び D. E. N. 439 を 250° F (121℃) まで予熱し、続いて室温で D. E. R. 661 を添加することによって製造した。得られた混合物を、D. E. R. 661 が溶解するまで 250° F (121℃) に加熱した。この混合物を 170° F (77℃) まで冷却し、その後ジシアネックス 1400B を添加した。得られた混合物を冷却させた。一枚刃塗布機を使用して、樹脂フィルムを形成し、次いで使用するまで環境温度で貯蔵した。

+45°、-45°、0°、90°、0°、90°、0°、-45° 及び +45° の相対配置を有する 9 枚の予備縫合した布層を、下記のようにしてこの樹脂フィルムで部分的に含浸させた。

樹脂フィルムの対応する片を、堆積物の最上層の上面の上に置き、次いで浸透の程度を制御するために熱及び圧力を使用し

て、その中に部分的に含浸させた。最下布層の底面を、樹脂フィルムで同様に部分的に含浸させた。部分含浸プリフォームについての合計樹脂含有量は、プリフォームの全重量に対して 35% であった。フィルム樹脂で布層を部分的に含浸させる前の堆積物の重量は 88.4 g であり、部分的に含浸させた後の堆積物の重量は 136 g であった。

実施例 2

部分含浸プリフォームの縫合

面積が 12 インチ × 12 インチである 7 枚の層を、グラファイト織布 (中間モジュラス - 7 ; 6, 000 本のフィラメント ; 4 - 綜統朱子) の片から切断した。この 7 枚の層を、順々に積み重ねて、134.4 グラムの重量を有する堆積物

を形成させた。最上層及び最下層を取り出し、実施例1に記載されたようにして樹脂で部分的に含浸させた。次いで、部分的に含浸された樹脂を有するこの2枚の層を、5枚の布層の堆積物の最上部及び最下部に加えた。そうして、この最終堆積物は、堆積物から外側に面して部分的に含浸された樹脂フィルムを有する最上層及び最下層と共に7枚の層で構成された。

次いで、1～50綿縫糸を有する単一針、7ダルマー

(D a r m e r s) 1/5を、部分的に含浸された樹脂を有する最上層及び最下層を含む、7層堆積物を通して縫うために使用した。レイアップの縫合は、堆積物のそれぞれの側で、針に樹脂が粘着することなく、部分的に含浸されたフィルムを通してきれいな穴をあける針によって容易に達成された。少なくとも10個の縫い目が、容易に、最上層及び最下層で部分的に含浸された樹脂を含む7層を通して設けられた。

7枚の縫合された層の堆積物を、下記のようにして、オートクレープ処理して堆積物を硬化させた。

縫合した堆積物を真空エンベロープの中に入れ、全真空を適用し、堆積物を、1分間当たり約5° F (2.8℃)の増分で、環境温度から250° F (121℃)まで加熱した。次いで、この堆積物を100 p s i ($6.895 \times 10^5 \text{ N} / \text{m}^2$)の圧力に付し、1分間当たり約5° F (2.8℃)の増分で、250° F から350° F まで(121℃から177℃まで)加熱し、この温度及び圧力を2時間維持した。この堆積物を、1分間当たり約5° F (2.8℃)の速度で150° F (66℃)より下にまで冷却させ、圧力及び真空を除去した。この硬化した繊維強化樹脂コンポジットを、室温にまで冷却させた。

得られた繊維強化樹脂コンポジットは、樹脂を殆ど又は全く失わなかった。この部分含浸プリフォームは硬化前には227.9 gの重量であり、硬化後にはこのコンポジットは227.9 gの重量であった。

この繊維強化樹脂コンポジットは、顕微鏡研究により決定したとき完全に浸潤されていた。コンポジットの断面部分を、硬化したコンポジットから取り出し、

エポキシ樹脂の中に装填した。次いで、この断面を研磨し、高倍率顕微鏡下で観察した。目視検査により、このコンポジット材料が完全に浸潤していたことが示された。完全に浸潤したコンポジットの写真も、顕微鏡を使用して撮り、これによってもこのコンポジットが完全に浸潤していたことが確認された。

本発明の好ましい態様を例示し、説明したが、種々の変更を、本発明の精神及び範囲から逸脱することなくその中で行うことができることが認められるであろう。例えば、布層は、一方向繊維の巻取り繊維束、例えば、マンドレル上のトウによって、最初は一方向で、次いで他の方向で作ることができる。更に、数個のトウを、それがマンドレルに巻き取られるとき編むことができる。樹脂を、未だマンドレル（ツールを形成する）上に

あるとき作られたプリフォームに適用することができる。布層を縦に引き裂き、平らにして、平らに積層されたプリフォームを作り、これに樹脂を部分的に含浸させることができる。また、平らな布層を、織ったトウの層並びに一方向トウの層により又はフェルト状物（マット）若しくは繊維のランダム巻きにより作り、これに樹脂を前記の方法で部分的に含浸させることができる。部分含浸プリフォームがどのようにして作られたかに関係なく、これは前記の方法で及び付属する請求の範囲で加工される。

請求の範囲

1. 複数の繊維層からなり、該複数の繊維層の片面が樹脂で部分的に含浸されていて、繊維層の間隙内に部分樹脂マトリックスが提供されており、樹脂が、樹脂及び繊維層の合計重量基準で 20 ～ 50 重量% からなる、部分含浸プリフォーム。
2. 各繊維層が、複数の平行配向されたトウから形成され、該トウが複数の一方向強化繊維から形成されている、請求項 1 記載の部分含浸プリフォーム。
3. 該複数の一方向強化繊維が、ガラス、石英、有機物、炭素及びグラファイトからなる群から選択される、請求項 2 記載の部分含浸プリフォーム。
4. 該樹脂が、該複数の該繊維層の両面上に部分的に含浸されている、上記請求

項いずれかに記載の部分含浸プリフォーム。

5. 該樹脂が、フィルム、粉末又は液体である、上記請求項いずれかに記載の部分含浸プリフォーム。

6. 該樹脂が実質的に不粘着性である、請求項5記載の部分含浸プリフォーム。

7. 該樹脂が、約0.5ポアズから約1000ポアズまでの最

低粘度を有する、請求項6記載の部分含浸プリフォーム。

8. 該部分含浸プリフォームがクロスプライ強化されている、上記請求項いずれかに記載の部分含浸プリフォーム。

9. 該クロスプライ強化がクロスプライ縫合である、請求項8記載の部分含浸プリフォーム。

10. 上記請求項いずれかに定義された通りの複数の部分含浸プリフォームからなる、部分含浸プリフォームの堆積物。

11. クロスプライ縫合によってクロスプライ強化された、請求項10記載の部分含浸プリフォームの堆積物。

12. (a) 請求項1～9の何れか1項で定義された通りの部分含浸プリフォーム又は請求項10若しくは請求項11で定義された通りの部分含浸プリフォームの堆積物を、樹脂含有量制御エンベロープの中に封入する工程、

(b) 該樹脂含有量制御エンベロープの中の該部分含浸プリフォーム(群)を、真空エンベロープの中に封入する工程、

(c) 該真空エンベロープ及び該樹脂含有量制御エンベロープを排気して、該部分含浸プリフォームから空気及びその他の気体を引き出す工程、並びに

(d) 該真空エンベロープ及び該樹脂含有量制御エンベロープ

の排気と同時に該部分含浸プリフォーム(群)を加熱して、該樹脂を溶融させて、該繊維層の中に十分に侵入させ、次いで、空気及びその他の気体を該繊維層から引き出しつつ硬化させて、繊維強化樹脂コンポジットを形成させる工程からなる、繊維強化樹脂コンポジットの形成方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 98/02158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08J 5/24, B29B 15/10, B29C 70/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: B29B, B29C, C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0583090 A1 (CIBA-GEIGY AG), 16 February 1994 (16.02.94), column 1, line 22 - column 2, line 17, claims	1-10
A	WO 9217331 A1 (LINCOLN, JAMES, D.), 15 October 1992 (15.10.92), abstract; claims	1-5
A	US 4622091 A (LESLIE E. LETTERMAN), 11 November 1986 (11.11.86), abstract; claims	1-3,8-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

B earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1998

Date of mailing of the international search report

01 07 1998

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentkan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

SOFIA NIKOLOPOULOU

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

29/04/98

International application No.

PCT/US 98/02158

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP	0583090	A1	16/02/94	JP 6155465 A	03/06/94
WO	9217331	A1	15/10/92	EP 0535214 A	07/04/93
US	4622091	A	11/11/86	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 スー, コー・フオン

アメリカ合衆国、カリフォルニア・92612,

アービング、ニュートン・コート・18